УДК 541.182

ФОРМИРОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКОЙ МЕМБРАНЫ В ПРОЦЕССЕ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ

Н. И. Жарких, С. С. Духин

Общая задача теоретического исследования формирования осадка коллоидных частиц на каком-либо фильтре (мембране, зернистой загрузке, коллекторе с регулярной структурой) имеет чрезвычайно важное значение для целого ряда отраслей коллоидной химии и технологии: фильтрования суспензий, ультрафильтрации, образования и течения сжимаемых осадков на поверхностях фильтров, регенерации фильтров, наконец, формирования динамических мембран для обратного осмоса. Накопленный в этой области опыт экспериментальных и теоретических исследований показывает, что в данной задаче играет роль очень большое количество физико-химических факторов; в зависимости от соотношений между ними поведение системы может быть качественно различным. Изучим один частный случай этой задачи, имеющий, на наш взгляд, весьма важные приложения.

Постановка задачи. Рассмотрим плоскую бесконечную мембрану, непроницаемую для коллоидных частиц мембранообразующего компонента (МОК). Тем самым исключаем из рассмотрения вопрос о забивке пор мембраны и сосредотачиваем внимание исключительно на внешнем слое динамической мембраны (ДМ). (Термин «внешний слой» предложен в [1, 2].) Рассмотрим для простоты сначала ситуацию, когда течение жидкости строго одномерно и направлено по нормали к поверхности (рисунок). В этом случае растворитель, поступающий на мембрану, проходит весь, а частицы МОК, содержащиеся в исходном растворе в концентрации C_0, задерживаются мембраной. При этом на мембране будет расти осадок (ДМ), а скорость течения сквозь мембрану при неизменном давлении будет падать. Чтобы рассчитать характеристики этого процесса, т. е. зависимости скорости течения V, толщины осадка L и его структуры от времени, необходимо рассмотреть уравнение конвективной диффузии частиц МОК, решение которого для одномерного случая имеет вид

$$j = -D\frac{dC(z)}{dz} + VC(z) \equiv j_0 = C_0V, \qquad (1)$$

где j — поток частиц МОК; j_0 — поток их на бесконечности; D — коэффициент диффузии частиц МОК. Решение этого уравнения должно удовлетворять краевому условию $C(z)|_{z\to\infty} = C_0$. Тогда (1) имеет формальное стационарное решение, которое не отвечает действительности, так как фактически стационарный профиль $C(z)$ в этой задаче физически невозможен. Возможно, однако, существование квазистационарного профиля, для доказательства которого необходимо конкретизировать механизм образования ДМ.

Фазовый переход золь—гель. ДМ можно формировать как из агрегативно неустойчивых золей, коагуляция которых затруднена только их низкой концентрацией и протекает необратимо, так и из высокоустойчивых золей, стабилизированных отталкиванием двойных слоев. В последнем случае ДМ представляет собой по существу периодическую коллоидную структуру ограниченного объема (ПКС-2, по классификации И. Ф. Ефремова [3]), в которой роль стенки, ограничивающей объем ПКС, выполняет течение жидкости; такие ПКС (и соответственно ДМ) сугубо неравновесны и самопроизвольно разрушаются при удалении стенки (прекращении течения). Теория таких ДМ построена в [4].

Между этими предельными случаями полной неустойчивости и полной устойчивости МОК лежит весьма распространенный случай коллоидных частиц, способных агрегировать в дальней потенциальной яме. Эти дисперсии, наряду с ПКС-2, могут образовывать термодинамически равновесные периодические коллоидные структуры (ПКС-1 [3]), которые являются кристаллами из коллоидных частиц, находящимися в равновесии с газом этих же частиц. Этот кристалл (ПКС-1) будем называть гелем, а газ — золем. Многочисленными экспериментальными и теоретическими исследованиями показано реальное существование такого равновесия в ряде водных дисперсных систем. Показано также, что гель во многих отношениях напоминает настоящие кристаллы: дает регулярную дифракционную картину [5—7], «плавится» при повышении температуры [8—10], обладает конечным упругим модулем сдвига и прочностью [11—14]. В них способны распространяться поперечные звуковые

волны [15, 16]. Теоретически установлено, что фазовый переход золь—гель является фазовым переходом первого рода, обладающим конечной теплотой, которая весьма мала, но может быть зафиксирована в прецизионных калориметрических опытах.

Конечность теплоты или свободной энергии Гиббса ΔG фазового перехода золь — гель имеет для нашей задачи важнейшее значение, так как позволяет утверждать, что концентрации частиц в золе $C_з$ и в геле $C_г$ в состоянии равновесия различаются,

$$C_з/C_г = K, \qquad (2)$$

где K — константа равновесия. При некоторых предположениях о свойствах дисперсии можно считать, что

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right). \qquad (3)$$

В данных расчетах не использовано выражение (3), поскольку достаточно феноменологического соотношения (2). Равенство (3) для нас существенно потому, что показывает связь между величиной K и теплотой фазового перехода. Случай $K=1$ ($\Delta G=0$) — это случай фазового перехода, обладающего нулевой теплотой. По классификации П. Эренфеста такой фазовый переход называется переходом второго рода в отличие от рассмотренного ранее перехода первого рода ($\Delta G\neq 0$). Весь комплекс имеющихся в настоящее время экспериментальных и теоретических данных об образовании ПКС-1 говорит о том, что это — фазовый переход первого рода. Существованием ситуации, когда данный переход может быть переходом второго рода, не противоречит законам физики, однако неизвестны экспериментальные или теоретические факты, демонстрирующие реальный случай такой ситуации.

В дальнейшем будем считать, что $C_г$ весьма велико (отвечает объемной доле МОК в несколько десятков процентов) и постоянно, и что величина K также постоянна. Равновесие, описываемое (2), будем считать устанавливающимся очень быстро (т. е. кинетических препятствий в образовании ПКС-1 нет) — гораздо быстрее, чем протекают все другие процессы в системе.

Формирование ПКС-1 из потока. В случае, когда $C_0<C_з$, образование ПКС в объеме раствора невозможно, так как она не может находиться в равновесии с раствором такой низкой концентрации в силу (2). Будем далее рассматривать этот случай. При фильтровании данного раствора сквозь мембрану концентрация на границе мембраны постепенно повышается и через некоторое время достигает величины $C_з$. Время это можно оценить снизу из следующих соображений: концентрация золя повышается в слое у

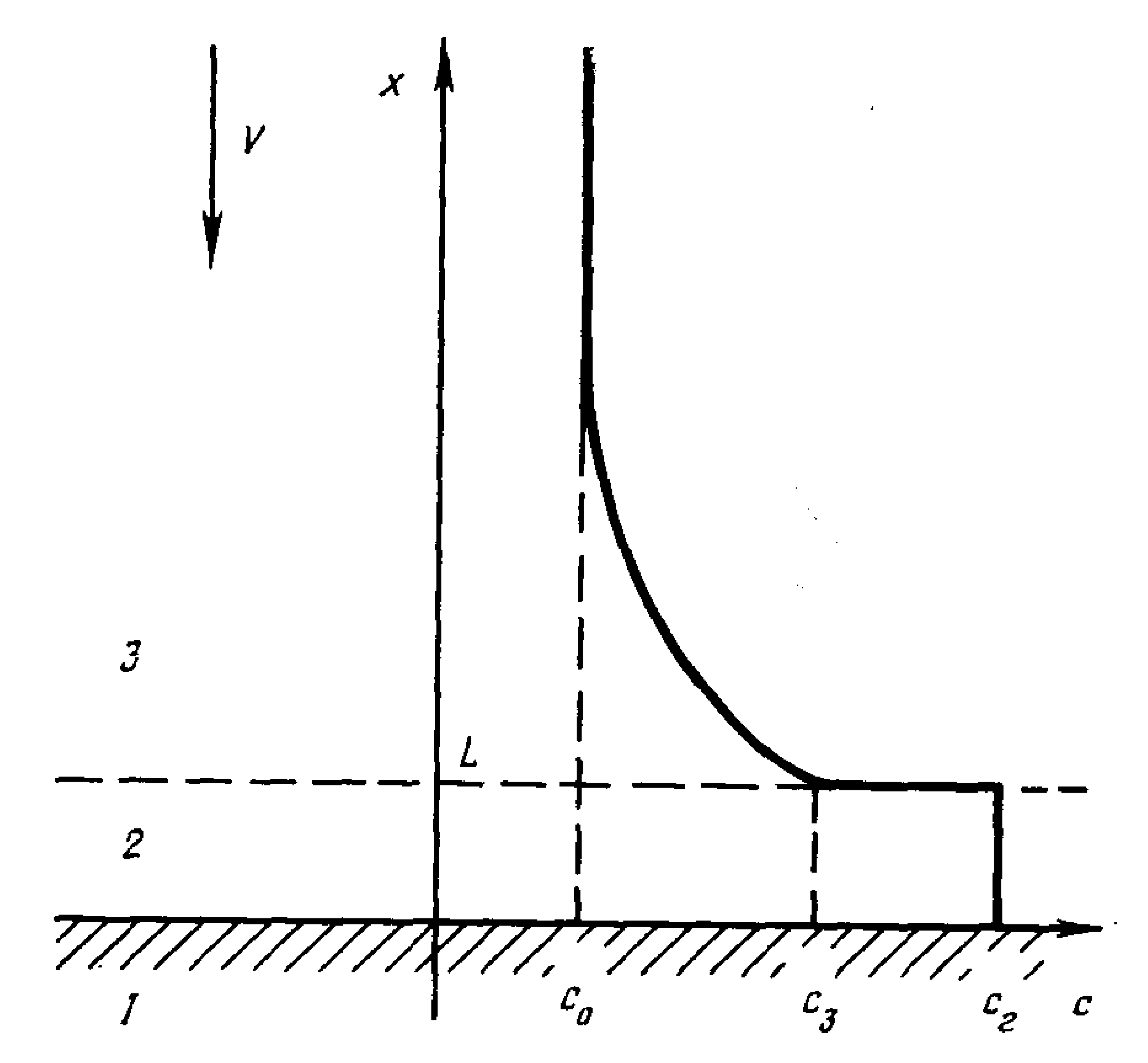


Схема формирования динамической мембраны и эскиз профиля концентрации МОК: *1* — подложка; *2* — сформировавшийся гель; *3* — зона концентрационной поляризации, в которой концентрация золя не достигла порога гелеобразования

поверхности мембраны, толщина которого L_0 определяется из условия

$$\mathrm{Pe} = \frac{VL_0}{D} = 1 \qquad (4)$$

(внутри этого слоя существенна диффузия частиц). Поток жидкости со скоростью V доставляет к поверхности мембраны C_0V частиц в секунду, и концентрация в слое толщиной L_0 станет равной $C_з$ в момент T_1, определяемый соотношением $C_зL_0=C_0VT_1$. Комбинируя его и (4), получим

$$T_1 \geqslant \frac{C_з}{C_0}\frac{D}{V^2}. \qquad (5)$$

Оценка (5) является оценкой снизу, так как в ней не учитывается встречный диффузионный поток частиц. В течение этого времени гидродинамическая проницаемость системы не изменяется, так как частицы в золе находятся в свободном взвешенном состоянии и не оказывают никакого сопротивления движению жидкости.

С момента времени $T>T_1$ на поверхности подложки начинает расти слой геля. Если считать, что

$$K \ll 1, \qquad (6)$$

то он растет весьма медленно, так как плотность его велика, а концентрация МОК в растворе мала. Поэтому несмотря на то, что поверхность раздела гель — золь $L(t)$ движется, можно считать, что строение диффузионного слоя в каждый момент времени стационарно и описывается уравнением (1) с краевым услови-

ем $C|_{L(t)} = C_з$, заданным на движущейся границе. Решение этой задачи имеет вид

$$C = C_0 + C_з \exp\left\{\frac{V[z - L(t)]}{D}\right\}.$$

Скорость движения границы $L(t)$ определяется из уравнения

$$C_г \frac{dL}{dt} = C_0 V, \quad (7)$$

которое является уравнением баланса: все поступающие в единицу времени частицы оседают в слое геля. Из (7) следует, что скорость движения границы равна

$$\frac{dL}{dt} = \frac{C_0}{C_г} V. \quad (8)$$

С учетом неравенств $C_0 < C_з$ и $K \ll 1$, ее можно оценить как $dL/dt \leqslant KV \ll V$, т. е. малость скорости движения границы гарантируется неравенством (6).

Чтобы проинтегрировать уравнение (8), необходимо конкретизировать гидродинамический режим задачи. Пусть задан перепад давления $\Delta P = \text{const}$, гидродинамическая проницаемость подложки B и удельная гидродинамическая проницаемость геля B_1. В этом случае

$$V = B\Delta P_п = B_1 \Delta P_м / L, \quad \Delta P = \Delta P_п + \Delta P_м, \quad (9)$$

где $\Delta P_п$ — падение давления на подложке; $\Delta P_м$ — падение давления на слое геля (ДМ). Из (9) следует, что

$$V = \frac{\Delta P}{\frac{1}{B} + \frac{L}{B_1}}. \quad (10)$$

Подставив (10) в (8), получим уравнение для $L(t)$ при постоянном перепаде давления

$$\frac{dL}{dt}\left(\frac{1}{B} + \frac{L}{B_1}\right) = \frac{C_0}{C_г} \Delta P, \quad (11)$$

решение которого имеет вид

$$L(t) = -\frac{B_1}{2B} + \sqrt{\frac{B_1^2}{4B^2} + \frac{2B_1 C_0 \Delta P t}{C_г}} \quad (12)$$

в начальный отрезок времени при

$$t \ll T_2 = \frac{2B_1 C_г}{B^2 C_0 \Delta P}, \quad (13)$$

когда в общем гидродинамическом сопротивлении системы доминирует подложка, осадок растет линейно со временем по закону

$$L = \frac{BC_0 \Delta P t}{C_г} \quad (14)$$

при больших временах

$$t \gg T_2, \quad (15)$$

когда в общем гидродинамическом сопротивлении доминирует сформировавшийся гель, линейный рост заменяется корневым

$$L = \sqrt{\frac{2B_1 C_0 \Delta P t}{C_г}}. \quad (16)$$

Совершенно естественно, что в закон (14) входит параметр B, характеризующий подложку, а в закон (16) — параметр B_1, характеризующий гель.

Подставив решение (12) в (10), получим закон мгновенного расхода жидкости. В пределе (13) получим

$$V = B\Delta P = \text{const}, \quad (17)$$

в пределе (15)

$$V = \sqrt{\frac{C_г B_1 \Delta P}{2C_0 t}}. \quad (18)$$

Таким образом, обрабатывая зависимость $L(t)$ в координатах $L - \sqrt{t}$, а зависимость $V(t)$ — в координатах $V - 1/\sqrt{t}$, по линейным участкам этих зависимостей можно рассчитать величины $C_г$ и B_1 при известной величине C_0.

Интегрируя (10) с учетом (12) по времени, получим выражение для полного количества профильтрованной жидкости

$$Q(t) = \int_0^t V(t_1)\, dt_1. \quad (19)$$

В пределе (13) это количество линейно растет со временем:

$$Q = B\Delta P t, \quad (20)$$

в пределе (15) рост $Q(t)$ — корневой:

$$Q = \sqrt{\frac{C_г B_1 \Delta P t}{8C_0}}. \quad (21)$$

Получение зависимости $Q(t)$ вполне равносильно изучению зависимости $V(t)$.

Исследованные нами законы измерения толщины осадка, скорости фильтрации и объема профильтрованной жидкости со временем не являются специфическими для избранной модели формирования ДМ, что видно хотя бы из сопоставления формул (10)—(21) с соответствующими формулами монографии [17], в которой рассмотрено формирование осадка из необратимо коагулирующих частиц. Такая близость результатов понятна, поскольку для обеих моделей справедливы соотношения (9), в которых обратимость или необратимость осадка никак не отражается. Главное качественное различие этих моделей состоит в том, что первая предсказывает существование индукционного периода в пере-

численных ранее зависимостях (см. формулу (5)), тогда как для второй модели $T_1=0$.

При всех вычислениях мы пренебрегали возможной зависимостью $C_г=C_г(P)$ и $B_1=B_1(P)$, т. е. сжимаемостью геля, и считали его жестким. Это возможно только при относительно небольших перепадах давления. Важно понимать, что в случае возможности образования ПКС-1 она будет образовываться при неограниченно малом ΔP, так как при неограниченно медленном течении жидкости концентрация МОК на поверхности мембраны рано или поздно превысит $C_з$. От величины ΔP зависит только протяженность начального отрезка времени T_1 (5), определяя который можно определить $C_з$, а совместно с опытом по определению $C_г$ и B_1 — константу K. Количественное определение $C_з$ по уравнению типа (5) требует более точного решения соответствующего нестационарного уравнения, что может составить предмет отдельной работы. В силу этого свойства всегда существует область давлений, при которой гель можно считать несжимаемым. Если же практически прикладываемое давление сильно сжимает гель, то факт равновесности ПКС теряет свое значение, и гидродинамические свойства такой ДМ приближаются к рассмотренным в [4] свойствам ДМ на основе ПКС-2.

Более сложными закономерностями отличаются также ДМ, формируемые в условиях тангенциального смыва частиц МОК — явления, играющего очень существенную роль в практике формирования ДМ и совершенно не учитываемого развиваемой здесь теорией. Исследование этих закономерностей может составить предмет отдельной работы. Главный результат предложенного простейшего варианта теории — установление связи между кинетикой формирования ДМ и таким важным вопросом фундаментальной коллоидной науки, как фазовые переходы в коллоидных растворах.

1. *Кочаров Р. Г., Дытнерский Ю. И., Мосешвили Г. А.* О механизме разделения электролитов динамическими мембранами на основе гидроокисей многовалентных металлов // Тез. докл. 2-й Всесоюз. конференции по мембранным методам разделения смесей.— Владимир, 1977.— С. 317.
2. *Духин С. С., Князькова Т. В.* Коллоидно-электрохимические аспекты формирования и функционирования динамических мембран // Коллоид. журн.— 1980.— **42**, № 1.— С. 31—42.
3. *Ефремов И. Ф.* Периодические коллоидные структуры.— Л.: Химия, 1971.— 190 с.
4. *Жарких Н. И., Шилов В. Н.* Особенности гидродинамической проницаемости динамических мембран, стабилизированных отталкиванием двойных слоев // Химия и технология воды.— 1984.— **6**, № 1.— С. 12—17.
5. *Takano K., Hashisu S.* Spectroscopic stydy of monodisperse latex. 1. Short-range order in monodisperse latex // J. Colloid and Interface Sci.— 1978.— **66**, N 1.— P. 124—129.
6. *Takano K., Hashisu S.* Spectroscopic stydy of monodisperse latex. 2. Phase diagram of monodisperse latex // Ibid.— P. 130—135.
7. *Clark N., Hurd A., Ackeron B.* Single colloidal crystals // Nature.— 1979.— **281**, N 5726.— P. 57—60.
8. *Williams R., Crandall R., Wojtowicz P.* Melting of crystalline suspensions of polystyrene spheres // Phys. Rev. Letters.— 1976.— **37**, N 6.— P. 348—351.
9. *Cowell C., Vincent B.* Temperature-particle concentration phase diagram for dispersions of weakly interacting particles // J. Colloid and Interface Sci.— 1982.— **87**, N 2.— P. 518—526.
10. *Fujita H., Ametani K.* Melting of a latex colloidal crystals as a function of a particle packing fraction // Jap. J. Appl. Phys.— 1977.— **16**, N 7.— P. 1091—1096.
11. *Russel W., Benzig D.* The viscoelastic properties of ordered latices: self-consistent field theory // J. Colloid and Interface Sci.— 1981.— **83**, N 1.— P. 163—177.
12. *Benzig D., Russel W.* The viscoelastic properties of ordered latices: experiment // Ibid.— P. 178—190.
13. *Lindsay H., Chaikin P.* Elastic properties of colloidal crystals and glasses // J. Chem. Phys.— 1982.— **76**, N 7.— P. 3774—3781.
14. *Megen W. van, Snook I., Watts R.* Elastic properties of model colloids // J. Colloid and Interface Sci.— 1980.— **77**, N 1.— P. 131—137.
15. *Studies* of ordered monodisperse polystyrene latex. 1. Shear ultrasonic measurements / S. Mitaku, T. Ohtsuki, K. Enari et al. // Jap. J. Appl. Phys.— 1978.— **17**, N 2.— P. 305—313.
16. *Joanny J.* Acoustic shear waves in colloidal crystals // J. Colloid and Interface Sci.— 1979.— **71**, N 3.— P. 622.
17. *Жужиков В. А.* Фильтрование.— М.: Химия, 1980.— 398 с.

Ин-т коллоид. химии
и химии воды им. А. В. Думанского
АН УССР, г. Киев

Поступила
11.09.85

УДК 628.162.534+576.858.9+661.184.23

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВИРУСОВ С МОНТМОРИЛЛОНИТОМ

Л. И. Глоба, Г. Н. Никовская, Ю. И. Тарасевич

Вирусы — опасные и трудноудаляемые биологические загрязнения воды, способные вызывать водные эпидемии. Они относятся к примесям коллоидной дисперсности, и для освобождения воды от вирусов возможно использование окислительных и сорбционно-коагуляционных процессов. Освобождение воды от вирусов осложняется рядом факторов, в первую очередь адап-